

# Al-Ag 合金の時効硬化と復元

馬 田 明 英\*・金 谷 輝 人

岡山理科大学工学部機械工学科

\*岡山理科大学大学院工学研究科修士課程機械工学専攻

(1994年9月30日 受理)

## 1. 緒 言

Al-Ag 合金の低温時効の際には球状 GP ゾーンが多数生成し、これらの成長とともに硬化が起こるとされている<sup>1)</sup>。また、GP ゾーンは、ある程度成長すると内部が規則化することも指摘されている<sup>2)</sup>。著者らは、この合金の場合と同様、時効初期に球状 GP ゾーンが生成する Al-Zn 合金の試料各部での時効硬化について調べ、試料表面および結晶粒界の近傍では、これらが空孔消滅場所 (sink) であることから GP ゾーンの成長が遅滞し、充分長く時効後でも他の領域に比べて少し軟らかいままであることを見いだした<sup>3)</sup>。Al-Ag 合金についても、1 mass%Ag のような低濃度合金を室温付近の温度で時効する時、表面及び粒界の近傍は少し軟らかいままである<sup>4),5)</sup>。これは、X線小角散乱強度の測定による GP ゾーンのサイズ及び析出量の測定結果等より、表面及び粒界がそれぞれ空孔消滅場所 (sink) 及び空孔移動のための容易経路として作用することに起因すると解釈した。

この研究では、より濃度の高い 3 mass%Ag 以上の Al-Ag 合金について、表面からの深さ方向での時効硬化及び充分時効後の復元について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試 料

使用した合金は 99.99%Al および 99.999%Ag の両純金属を高アルミナるつぼ中にて、空气中で溶解・鋳造して作成した配合成分 Al-3, 5 および 10 mass%Ag のものである。以後、これら各合金をそれぞれ 3%, 5% 及び 10% 合金と略記する。得られた 15 mm $\phi$ 、長さ 150 mm のインゴット (ingot) は、723 K 又は 773 K で 180 ks 間均一焼鈍を行った。これを空气中で中間焼鈍を交えながら、熱間鍛造および冷間圧延により 1.1 mm 又は 0.5 mm 厚のストリップ (strip) とした後、各測定用試料に加工した。試料の形状、寸法等は既報<sup>2)~4)</sup>の通りである。なお、硬度測定用試料は歪焼鈍法により、結晶粒をさしわたし 5 mm 程度に粗大化させてから用いた。また、試料の表面層除去等のために電解研磨を行った。電解研磨液は過塩素酸アルコール (過塩素酸：エチルアルコール = 1 : 4) を用い、電圧 20 V、電流密度 500 A/m<sup>2</sup> で 276 K で研磨した。

## 2.2 熱 処 理

焼入れは、試料を823~573Kの範囲の各焼入れ温度（以下、 $T_q$ と略記）に3.6 ks 保持した後、氷水中へ急冷することにより行った。ただし、電気抵抗の測定の場合には、焼入れ後の抵抗値を求めるために試料を氷水中から直ちに液体窒素中へ移した。時効処理は、293Kまたは273Kのエチルアルコール浴中で行った。温度の精度は $\pm 0.5$  Kであった。

## 2.3 硬 度 測 定

硬度は、マイクロビッカース硬度計および明石製超微小硬度測定装置（MZT-1）を用いて、0.01~0.49 Nの範囲の荷重で室温で測定した。測定場所は粒界上、粒界付近（粒界より約80  $\mu\text{m}$ の所）及び結晶中央部をそれぞれ区別した。各部分での測定回数は、時効の初期段階（~3 ks）では3回、その後は8回であった。充分時効後の試料表面からの深さ方向での硬度変化を知るために、表面層を数10  $\mu\text{m}$  ずつ除去毎に測定を行った。更に、復元過程を検討するために、充分時効後の試料について荷重を変えて硬度を測定した。

## 2.4 電気抵抗測定

電気抵抗の測定は、通常の4端子法により横河製自動抵抗測定機（Type 3802-64）を用いて行った。測定温度は77 Kで、ダミー試料を用いて補正した。なお、試料厚さの異なる場合の各測定値を比較するために、573 Kよりの焼入れ直後の抵抗値で各測定値を除した。

## 3. 実験結果及び考察

まず、結晶粒界（以下、G. B. と略記）及び試料表面の空孔 sink としての作用について検討するために、表面層を研磨により数10  $\mu\text{m}$  ずつ除去毎に硬度を測定した。Fig. 1はその一例であり、623 Kから焼入れ後293 Kで100 ks 時効した3 %合金試料についての結果を示している。図中で各場所での測定の平均値と標準偏差を示す。試料内部での結晶各部の硬度値は、研磨前の試料表面における同じ場所での値（○印）よりも大きい。これは、表面が空孔 sink として作用する結果、表面付近では凍結過剰空孔濃度が内部に比べてより早く低下するために、GP ゾーンが充分には成長できなかったためと考えられる。また、G. B. 上で充分な硬化を得るためには表面層を50  $\mu\text{m}$  除去しなければならないのに対して、G. B. から80  $\mu\text{m}$  以上離れた場所では~25  $\mu\text{m}$  除去するだけでよいという結果は、空孔 sink としての G. B. の効果を示しているように思われる。しかしながら、もし G. B. それ自体が空孔 sink であるなら、G. B. 上での硬度値は無析出物帯（PFZ）の場合と同様に、試料表面からの深さによらず G. B. から充分離れた領域での硬度値よりも常に小さいはずである。しかし、実際には表面から50  $\mu\text{m}$  以上の深さの所では、結晶各部の硬度値は一致する。これは、G. B. の sink としての空孔吸収能力が表面の能力に比べてかなり小さく、むしろ表面へ空孔を逃がす効率的な経路になっていると考える方が合理的であろう。以上の結果は、1 %合金の場合<sup>4),5)</sup>とほぼ同様の結果であった。なお、より高い  $T_q$  から焼入れた場合も1 %合金についての結果と同様の傾向であったので、結果は省略する。ただし、この場

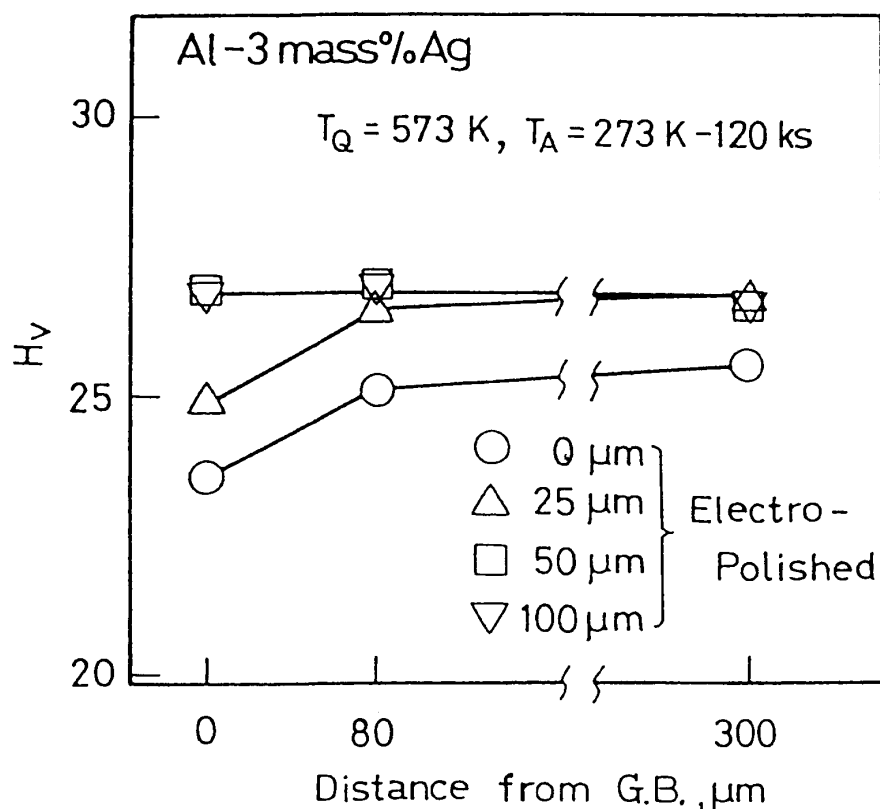


Fig. 1 Variation of age hardening with the distance from surface and from grain boundary (G. B.) when the Al-3mass%Ag alloy was aged for 120ks at 273K after quenching from 573K. Distance from the surface ; ○ 0 μm (original surface), △ 25 μm, □ 50 μm, ▽ 100 μm.

合には試料の場所によらず硬度は一樣となったが、これは  $T_Q$  が高く、従って焼入れによる凍結空孔濃度が高いために、比較的短時間のうちに表面や粒界の近傍でも時効が充分進行できたためと考えられる。

以上のように、 $T_Q$  が低いと表面層が内部に比べて少し軟らかくなることがわかった。ところで試料の厚さが変われば、この少し軟らかい表面層の占める体積割合は変化するはずである。この様な場合には、試料厚さによって電気抵抗の等温時効曲線に差異が生じる可能性がある。そこで、3%合金について試料厚さを変えた場合の電気抵抗の等温時効曲線を求めた。0.1~0.3 mm 厚の各試料について、573Kから焼入れ後の273Kでの時効曲線を Fig. 2 に示す。時効曲線は、いずれも GP ゾーンが形成、成長する場合に特有の抵抗極大を示している。また試料厚さが薄いほど極大後の抵抗減少量は小さい。Al-Zn 合金についての X 線小角散乱強度の測定結果によれば、極大後の抵抗減少量が大きいほど形成されている GP ゾーンはより大きい<sup>6)</sup>。このことと Fig. 2 の結果から、少なくとも 3%以下の低濃度 Al-Ag 合金の表面層において形成される GP ゾーンの平均サイズは、より内部のゾーンのサイズに比べて小さいままであると考えられる。

Fig. 3 は、少し濃度の高い 5%合金を 723K から焼入れ、273K で 6 ks 時効した時の試料の深さ方向での硬さ変化について調べた結果であり、荷重が小さいほど硬度値は大きくな

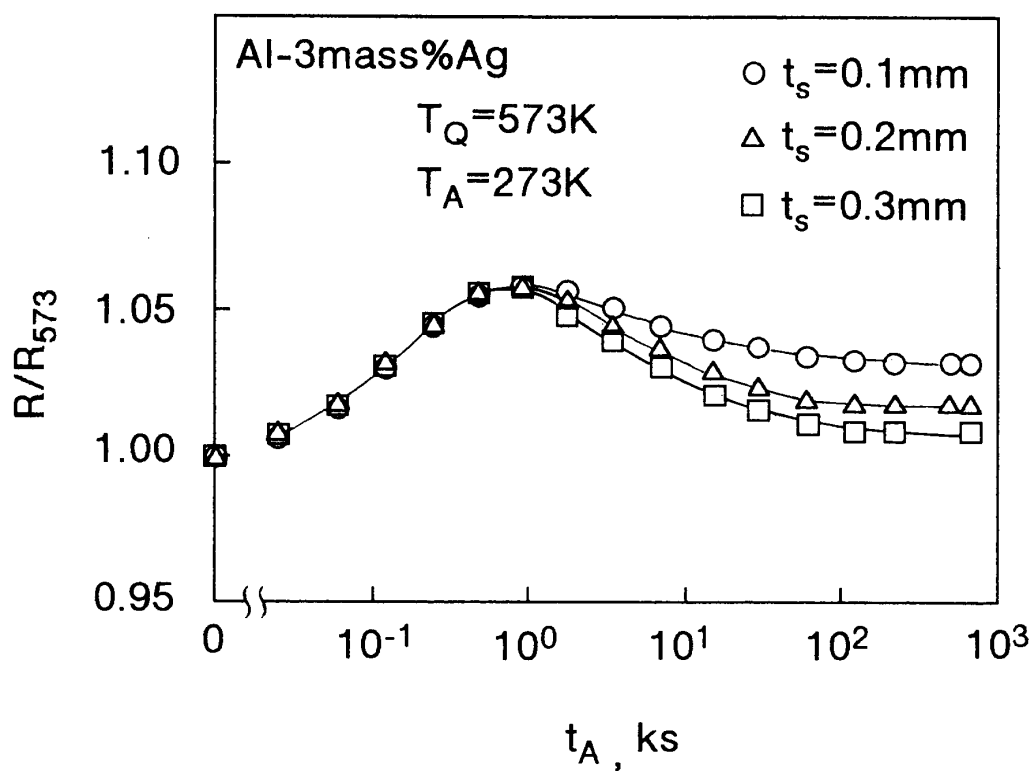


Fig. 2 Variation of isothermal aging curves in resistance with thickness when the Al-3mass%Ag alloy was aged at 273K after quenching from 573K.

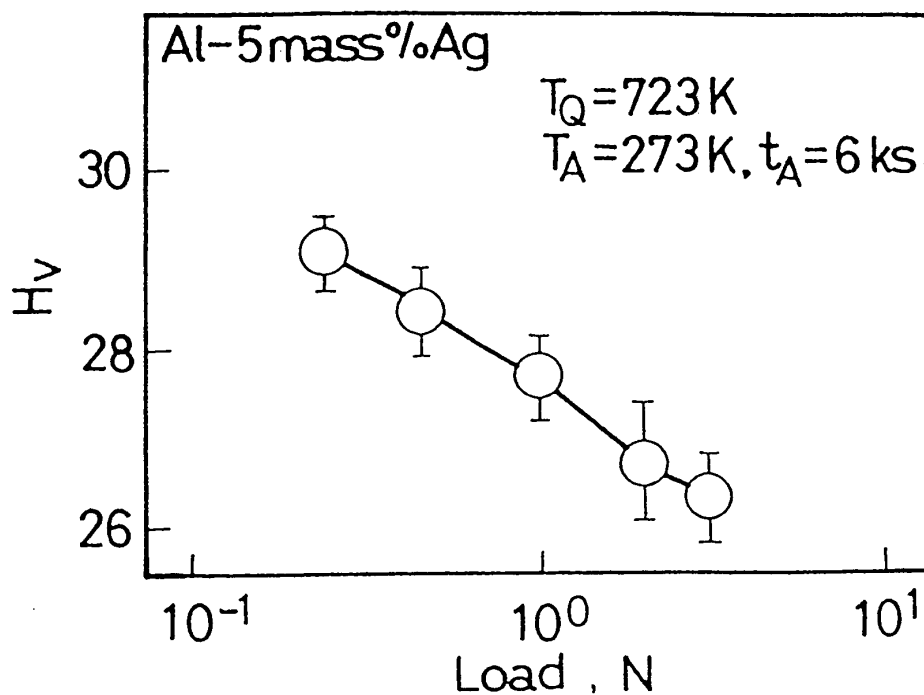


Fig. 3 Dependence of  $H_V$  on the load when the Al-5mass%Ag alloy was aged for 6ks at 273K after quenching from 723K.

っている。ビッカース硬度は、荷重が大きいほど試料のより内部での硬さを示すので、この結果は表面に近いほどより硬化していることを示すと考えられる。これは、3%以下の合金とは逆の傾向である。そこで、時効時間を Fig. 3 の場合の10分の1である0.6 ks と短くして同様の実験を行ったところ、Fig. 4 に示すように荷重がある程度大きくなると硬度が増加している。すなわち、5%合金でも時効時間が短いときには、3%以下の濃度の合金の場合と同様に表面が軟らかく、内部は少し硬いことが解る。Fig. 3 及び Fig. 4 より、5%合金の場合にも表面が空孔 sink として作用するために、表面付近では時効硬化が遅くなるが、試料内部では合金濃度の増加に起因して GP ゾーンがよく成長でき、6 ks 時効ではゾーン同志の競合成長のために過時効状態となり、軟化したと考えられる。

より Ag 濃度の高い10%合金について同様の方法で測定を行った結果が Fig. 5 である。この場合も荷重が小さいほど硬度は大きく、表面付近が内部よりも硬化しているようである。ただ Ag 濃度がかなり高いために試料のごく表面近くでも GP ゾーンがよく成長でき、その結果、5%合金に比べて硬い表面層の厚さは薄くなったと考えられる。

次に、時効後の復元時に表面がどのように作用するかを検討するために、573Kより焼入れ後273Kで120 ks 時効した後、353Kで焼鈍した時の3%合金試料の深さ方向での硬度変化を調べた結果を Fig. 6 に示す。時効により生成された軟らかい表面層（ $\sim 50\ \mu\text{m}$ ）を研磨によって除去しているので、時効直後の硬度値（○印）は荷重によらず一致している。20 s 焼鈍後の状態では、0.25Nで硬度の低下が認められるが、0.49N以上の荷重では復元前の硬度のままであり、荷重によらず硬度は一致する。60 s 及び180 s 焼鈍では、すべての荷重で硬度が低下しているが、0.49N以下の荷重での硬度の低下が大きい。時効により生じた軟らかい表面層を除去した硬度均一な結晶は、353Kで復元する場合、復元は先ず結晶の表面より始まり、時間の経過とともに表面も結晶内部とともに軟化が進行する。そして180 s までは結晶内部より表面の方が常により多く復元していると考えられる。Fig. 6 の結果は、復元時に表面が空孔の生成源として有効に作用していることを示すと考えられる。すなわち、試料表面が源として作用するならば、時効温度より高い焼鈍温度にしたとき、試料中の空孔濃度が平衡に達する以前の短い焼鈍時間では、源に近い表面付近の領域では、結晶内部より空孔濃度が高く、より早く復元が進行すると解釈できる。

#### 4. 結 言

3~10mass%Ag の濃度範囲の Al-Ag 合金について、試料各部での低温時効硬化を詳しく調べた結果、充分長く時効後でさえ試料表面及び結晶粒界の近傍では、他の領域に比べて硬化の程度が少し異なることが明らかになった。これは、Al-Zn 合金の場合と同様に、試料表面及び粒界がそれぞれ空孔消滅場所及び空孔移動のための容易経路として作用することによると解釈できる。また、時効後の復元の際、表面は空孔生成源として有効に作用すると考えられる。

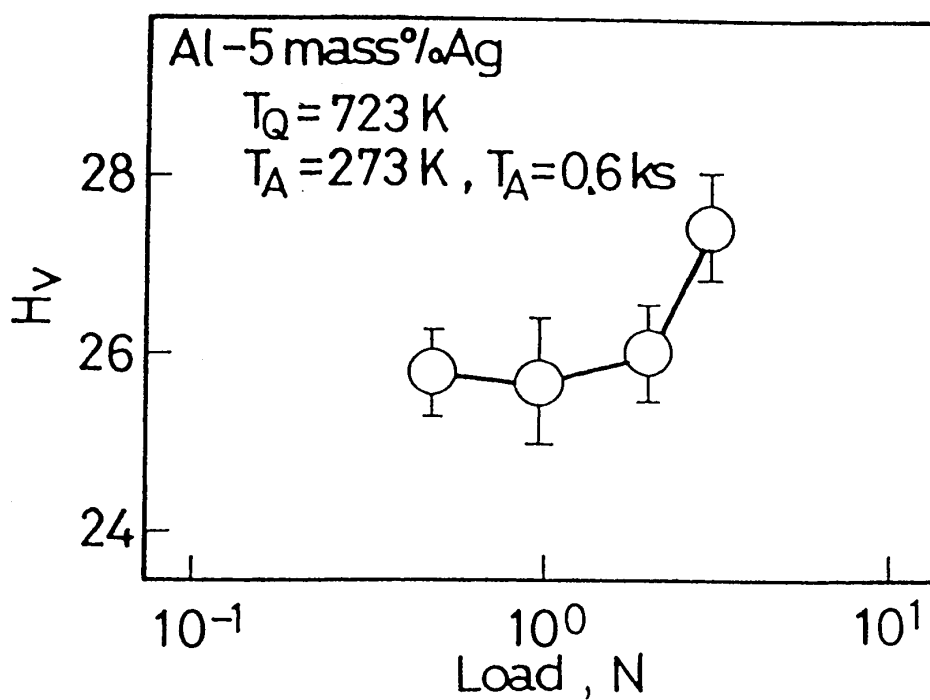


Fig. 4 Dependence of  $H_v$  on the load when the Al-5mass%Ag alloy was aged for 0.6ks at 273K after quenching from 723K.

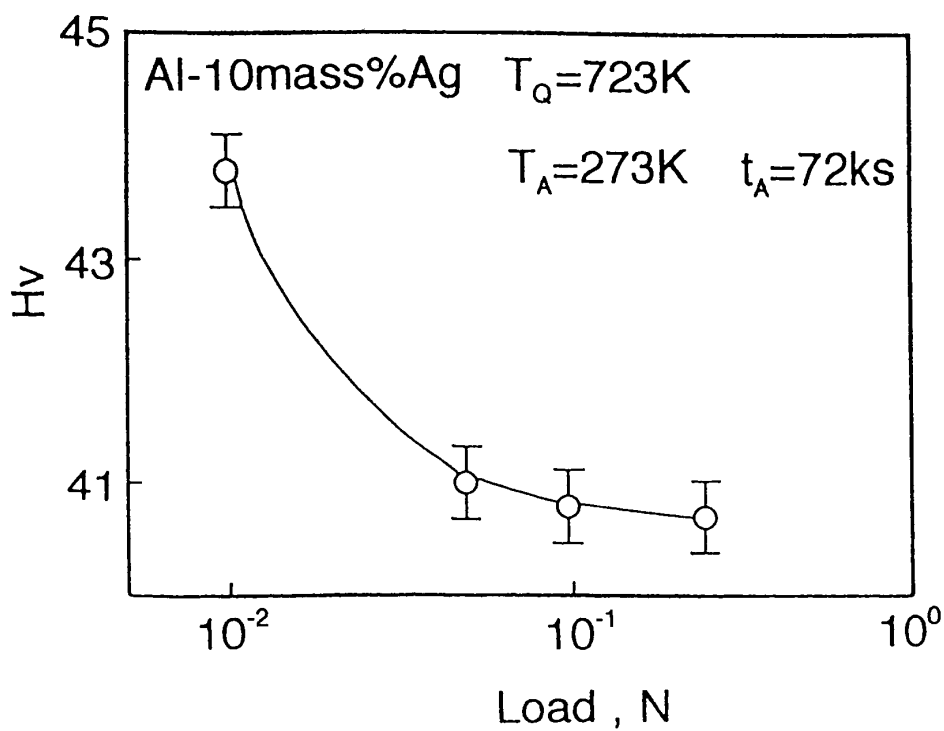


Fig. 5 Dependence of  $H_v$  on the load when the Al-10mass%Ag alloy was aged for 72ks at 273K after quenching from 723K.

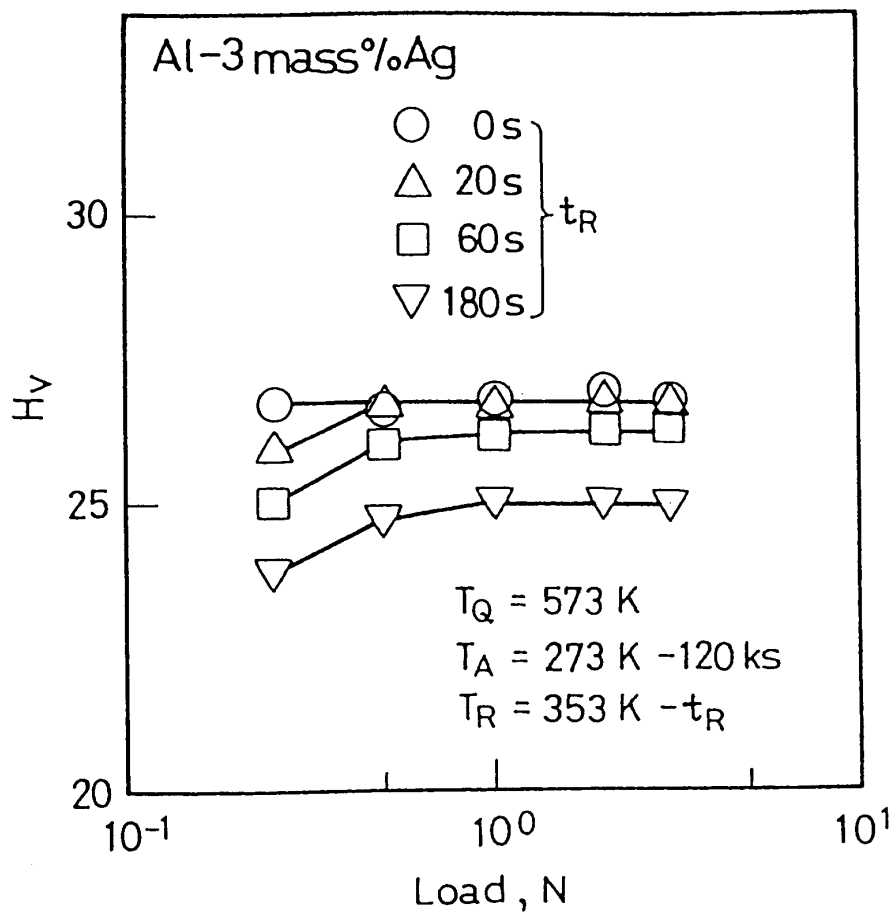


Fig. 6 Dependence of  $H_v$  on the load, at various stages of the isothermal annealing at 353K. The Al-3mass%Ag alloy aged for 120ks at 273K after quenching from 573K were electropolished, and then annealed.  $H_v$  was measured at the position far from the grain boundary.

#### 参考文献

- 1) 幸田：合金の析出，丸善（1972）。
- 2) 太田，金谷，山田，榑原：軽金属，**28**（1978），406。
- 3) 太田，山田，金谷，榑原，山田：軽金属，**33**（1983），212。
- 4) A. Sakakibara, M. Yamada and T. Kanadani：Z. Metallkde., **82**（1991），769。
- 5) 金谷：岡山理科大学紀要(A)，**27**（1992），119。
- 6) 太田，金谷，榑原：日本金属学会誌，**47**（1983），375。

## Age Hardening and Reversion of Al-Ag Alloys

\*Akihide UMADA and Teruto KANADANI

*Department of Mechanical Engineering,*

*\*Graduate School of Engineering,*

*Okayama University of Science,*

*Ridai-cho 1-1, Okayama 700, Japan*

(Received September 30, 1994)

Effect of the specimen surface and grain boundary on the aging of Al-3, 5 and 10mass%Ag alloy was studied by hardness test and by measurement of electrical resistance. Aging of the specimen quenched from rather low temperature was suppressed remarkably in the surface layer. The surface is considered to act as effective sinks and the effect suppresses competitive growth of GP zones, especially when the concentration of quenched vacancy is low. The grain boundary is considered to be an easy path for vacancy migration rather than an effective sink, judging from the dependence of age hardening at the grain boundary. Also, rate of reversion was faster in the surface layer than in the interior when the age hardened specimen was annealed at 353K. It is considered that the action of surface as a source of vacancies increases the vacancy concentration in the region near surface relative to the interior.